

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年9月1日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/079979 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 23/656, 35/10, 37/08, C07B 61/00, C07C 1/04, 11/10, C10L 3/00

研究所内 Saitama (JP). 大塚 宏明 (OTSUKA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒3400112 埼玉県幸手市権現堂 1134-2 コスモ石油株式会社 中央研究所内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003424

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohel et al.); 〒1076013 東京都港区赤坂一丁目12番32号アーク森ビル13階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2005年2月23日 (23.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) 優先権データ:  
特願2004-047830 2004年2月24日 (24.02.2004) JP  
特願2004-047828 2004年2月24日 (24.02.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JAPAN OIL, GAS AND METALS NATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒2128554 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番 Kanagawa (JP). コスモ石油株式会社 (COSMO OIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058528 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR PRODUCING HYDROCARBONS, METHOD FOR PREPARING THE SAME, AND METHOD FOR PRODUCING HYDROCARBONS USING THE SAME

(54) 発明の名称: 炭化水素類製造用触媒、その製造方法、及びその触媒を用いた炭化水素類の製造方法

(57) Abstract: A catalyst for producing hydrocarbons having a carrier containing a manganese oxide and an aluminum oxide and, carried thereon, a ruthenium compound, which has at least one of the following characteristics: (1) the catalyst, characterized in that said catalyst has been treated with an aqueous alkaline solution and thereafter has been fired in air at 150 to 500°C, and/or (2) the catalyst, characterized in that said aluminum oxide is an aluminum oxide wherein the pore volume of the pores having a pore diameter of 8 nm or more accounts for 50 % or more of the total pore volume; and a method for preparing the catalyst. The above catalyst can be suitably used in the FT method, and allows a stable and smooth reaction with high chain growth probability and high catalytic activity, and further can produce C<sub>5</sub>+ with high productivity and produce liquid hydrocarbons with good efficiency.(57) 要約: 本発明の課題は、FT法にあって、連鎖成長確率が高く、かつ高触媒活性で、安定して円滑に反応を行うことができ、なおかつC<sub>5</sub>+の生産性が高く、液状炭化水素類を効率的に製造できる触媒、及び方法を提供する。本発明は、マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウム化合物を担持した炭化水素類製造用触媒であって、以下の特徴を少なくとも1つ有する触媒に関する: (1) 該触媒が、アルカリ性水溶液で処理され、その後に空気中で150~500°Cで焼成処理されていることを特徴とする触媒、及び/又は、(2) 該アルミニウム酸化物が、細孔径8nm以上の細孔によって形成される細孔容積が全細孔容積の5割以上を占めるアルミニウム酸化物であることを特徴とする触媒。

WO 2005/079979 A1

## 明細書

## 炭化水素類製造用触媒、その製造方法、及びその触媒を用いた炭化水素類の製造方法

## &lt;技術分野&gt;

本発明は、水素と一酸化炭素を主成分とする混合ガス（以下「合成ガス」という）から炭化水素類を製造するための触媒、その製造方法、及び炭化水素類の製造方法に関する。さらに詳しくは、合成ガスを、マンガン酸化物とアルミニウム酸化物との混合物を担体とするルテニウム系触媒に接触させ、炭化水素類、とりわけC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のガス成分が少なく、灯軽油留分や灯軽油留分に容易に変換できるワックス成分に富む炭化水素類を製造する方法に関する。

## &lt;背景技術&gt;

合成ガスから炭化水素類を合成する方法として、フィッシャー・トロプシュ反応（Fischer-Tropsch反応）、メタノール合成反応などが良く知られている。そして、フィッシャー・トロプシュ反応は鉄やコバルトの鉄族、ルテニウム等の白金族触媒で、メタノール合成反応は銅系触媒で、C<sub>2</sub>含酸素（エタノール、アセトアルデヒド等）合成はロジウム系触媒で進行することが知られており、また、これらの炭化水素類の合成に用いる触媒の触媒能は、一酸化炭素の解離吸着（dissociative adsorption）能と強く関連することが知られている〔例えば非特許文献1（「均一触媒と不均一触媒」、千鶴、市川共著、丸善、昭和58年刊）参照〕。

ところで、近年、大気環境保全の観点から、低硫黄分の軽油が望まれており、今後その傾向はますます強くなるものと考えられる。また、原油資源は有限であるとの観点から、それに代わるエネルギー源の開発が望まれており、今後ますます強く望まれるようになるものと考えられる。これらの要望に応える技術として、エネルギー換算で原油に匹敵する可採埋蔵量があるといわれる天然ガス（主成分

メタン) から灯軽油等の液体燃料を合成する技術であるG T L (gas to liquids) がある。天然ガスは、硫黄分を含まないか、含んでいても脱硫が容易な硫化水素 ( $H_2S$ ) 等であるため、得られる灯軽油等の液体燃料には、その中に殆ど硫黄分が無く、またセタン価の高い高性能ディーゼル燃料に利用できるなどの利点があるため、このG T Lは近年ますます注目されるようになってきている。

上記G T Lの一環として、合成ガスからフィッシャー・トロプシュ反応（以下「F T反応」という）によって炭化水素類を製造する方法（以下「F T法」という）が盛んに研究されている。このF T法によって炭化水素類を製造するに当り、灯軽油留分の収率を高めるためには、 $C_{10} \sim C_{16}$  相当の炭化水素を効率的に合成することが肝要である。一般に、F T反応における炭化水素類生成物の炭化水素分布はシュルツ・フローリー (Shultz-Flory) 則に従うとされており、シュルツ・フローリー則では、連鎖成長確率  $\alpha$  値は、反応温度の上昇と共に大きく低下する傾向にある、つまり反応温度が上昇すると生成炭化水素類の炭素数が大きく低下する傾向にあるとしている。古くは、如何にシュルツ・フローリー則を外し、如何に特定の炭素数の炭化水素類を選択的に合成するかを課題として、盛んに触媒開発等の技術開発が行われたようであるが、未だこの課題を十分解決し得た技術は提案されていない。最近では、むしろ、シュルツ・フローリー則を外すことにはこだわらずに、ワックス分等の水素化分解により容易に灯軽油留分とすることのできる留分の収率を高め、該ワックス分等を水素化分解することにより、その結果として灯軽油留分の得率を高めようという考え方が一般的になっている。しかしながら、現状の連鎖成長確率は0. 85前後であり、これを如何に高めていくかが最近の技術的課題の一つになっている。とはいって、あまり連鎖成長確率を高めていくと、生成炭化水素類は殆どがワックス分となるため、今度はプロセス運転においてワックスが固化しやすいため取り扱い上の問題が生じ、また触媒の一般的な性能からしても、連鎖成長確率は0. 95前後が事実上の上限と考えられている。

そこで、灯軽油留分の得率をなお一層高めるための他の方法としては、炭化水

素類の製造能力、即ち活性が高く、ガス成分の収率が低く、液収率および連鎖成長確率が高く、長時間安定した活性を示すといった優れた性能を有する触媒を用いることが有効と考えられる。

従来から、種々のFT反応用の触媒が提案されており、オレフィン類への高選択性を目的とした触媒として、マンガン酸化物担体にルテニウムを担持させた触媒、このルテニウム担持触媒にさらに第三成分を加えた触媒などのルテニウム系触媒が提案されている〔特許文献1（特公平3-70691号公報）、特許文献2（特公平3-70692号公報）参照〕。

しかし、これらのルテニウム系触媒を用いたFT法では、上記灯軽油留分得率の向上を十分達成することができない。すなわち、上記ルテニウム系触媒は、オレフィン類の選択性には優れるが、触媒活性が低く、炭素数5以上の液状炭化水素留分（以下「C<sub>5</sub>+'と略称する）自体の得率は低いものである。

本発明者らは、アルミニウム酸化物およびマンガン酸化物からなる担体に、ナトリウム化合物を触媒基準で0.1～10重量%担持し、さらに、ルテニウムを触媒基準で1～30重量%担持した、比表面積60～350m<sup>2</sup>/g、嵩密度0.8～1.8g/m<sup>3</sup>を示す触媒を、予め還元処理を施した後、液状炭化水素類中に濃度1～50重量%にて分散せしめ、該触媒に水素および一酸化炭素を主成分とする混合ガスを、圧力1～10MPa、反応温度170～300℃で接触させる炭化水素類の製造方法を発明し、特許出願した〔特許文献3（特開2003-3174号公報）参照〕。

上記の発明に係る炭化水素類の製造方法は、連鎖成長確率が高く、オレフィン選択性に優れ、かつ高触媒活性で、安定して円滑に反応を行うことができる点で優れた方法であるが、C<sub>5</sub>+'の生産性という観点からは、その一層の向上が望まれる。即ち、一般に、触媒重量当たりの目的物の生産性の高い触媒ほど、同じ量の目的物を得るための触媒使用重量は少なくて済み、それに伴い反応器を小型化できるなど、触媒費用や装置費用の軽減が期待できる。したがって、上記の先の発明に係る炭化水素類の製造方法のような炭化水素類の製造方法においても、使用触媒のC<sub>5</sub>+'の生産性の一層の向上が望まれる。

## 〔特許文献1〕

特公平3-70691号公報

## 〔特許文献2〕

特公平3-70692号公報

## 〔特許文献3〕

特開2003-3174号公報

## 〔非特許文献1〕

「均一触媒と不均一触媒」、千鶴、市川共著、丸善、昭和58年発刊

## &lt;発明の開示&gt;

本発明の目的は、FT法にあって、連鎖成長確率が高く、かつ高触媒活性で、安定して円滑に反応を行うことができ、なおかつC<sub>5</sub>+の生産性が高く、液状炭化水素類を効率的に製造できる触媒、及び方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目標を達成すべくさらに研究を進めたところ、先に発明した上記のような炭化水素類の製造に用いる触媒において、ルテニウム化合物担持後に、アルカリ性水溶液で処理し、その後空气中で焼成処理を行うと、触媒の活性が劇的に向上し、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のガス成分の生成が少なくC<sub>5</sub>+の液状炭化水素留分の生産性も向上することを見出して本発明を完成した。

また、マンガン酸化物と特定のアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウムを担持した触媒を用いることによっても、触媒の活性が大幅に向上し、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のガス成分の生成が少なくC<sub>5</sub>+の液状炭化水素留分の生産性も向上することを見出して本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記構成の炭化水素類製造触媒及び炭化水素類の製造方法である。

1) マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウム化合物を担持した炭化水素類製造用触媒であって、以下の特徴を少なくとも1つ有する触媒。

(1) 該触媒が、アルカリ性水溶液で処理され、その後に空气中で150～

500°Cで焼成処理されていることを特徴とする触媒、

(2) 該アルミニウム酸化物が、細孔径8nm以上の細孔によって形成される細孔容積が全細孔容積の5割以上を占めるアルミニウム酸化物であることを特徴とする触媒。

2) ルテニウム化合物の担持量が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準、ルテニウム金属量換算で、0.5～5重量%であることを特徴とする上記1)に記載の触媒。

3) 該担体に、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物がさらに担持していることを特徴とする上記1)又は2)に記載の触媒。

4) アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の担持量が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準、酸化物換算で0.01～3重量%であることを特徴とする上記3)に記載の触媒。

5) マンガン酸化物の割合が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準で、10～70重量%であることを特徴とする上記1)～4)のいずれかに記載の触媒。

6) アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物がナトリウム化合物であることを特徴とする上記3)～5)のいずれかに記載の触媒。

7) 上記1)～6)のいずれかに記載の触媒に、水素および一酸化炭素を含有する混合ガスを接触させることを特徴とする炭化水素類の製造方法。

8) マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウム化合物を担持した触媒を、アルカリ性水溶液で処理し、その後に空气中で150～500°Cで焼成処理することを特徴とする炭化水素類製造用触媒の製造方法。

9) ルテニウム化合物の担持量が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準、金属換算で、0.5～5重量%であることを特徴とする上記8)に記載の方法。

10) 該担体に、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物がさらに担持していることを特徴とする上記8)又は9)に記載の方法。

11) アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の担持量が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準、酸化物換算で、0.01～3重量%であることを特徴とする上記10)に記載の方法。

12) マンガン酸化物の割合が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準で、10～70重量%であることを特徴とする上記8)～11)のいずれかに記載の方法。

13) アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類から選ばれる少なくとも1種の化合物が、ナトリウム化合物であることを特徴とする上記10)～12)のいずれかに記載の触媒の製造方法。

14) 上記8)～13)に記載の製造法で得られた触媒に、水素および一酸化炭素を含有する混合ガスを接触させることを特徴とする炭化水素類の製造方法。

本発明によれば、活性が高く、ガス成分の生成が少なく、しかもC<sub>5</sub>以上の液状炭化水素留分の生産性が高い触媒、その製造方法、及び該触媒を用いた炭化水素類の製造方法が提供される。

#### ＜発明を実施するための最良の形態＞

以下に発明を詳細に説明する。

本発明で用いる触媒は、マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウム化合物を担持した炭化水素類製造用触媒であって、以下の特徴を少なくとも1つ有する触媒である。

- (1) 該触媒が、アルカリ性水溶液で処理され、その後に空气中で150～500℃で焼成処理されていることを特徴とする触媒（実施態様1）。
- (2) 該アルミニウム酸化物が、細孔径8nm以上の細孔によって形成される細孔容積が全細孔容積の5割以上を占めるアルミニウム酸化物であることを特徴とする触媒（実施態様2）。

以下、上記実施態様1、2の触媒の調製について、それぞれ説明する。

##### 1. 実施態様1について：

本発明の触媒製造方法は、マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体に、ルテニウム化合物を担持後、乾燥して触媒を得る。この触媒をアルカリ性水溶液で処理する操作、その後、空气中で焼成処理をする操作を行うことを特徴とし、これにより触媒の活性が飛躍的に向上した活性触媒を得ることができる。特に、上記二つの操作をこの順序で組み合わせて行うことが、本発明の目的を達成する上で技術的に重要である。

尚、上述の触媒でも活性を有するものであるが、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理を行うことにより、更に触媒の活性が飛躍的に向上した活性触媒を得ることができる。

### (炭化水素類製造用触媒の製造方法)

本発明の触媒製造方法において、マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体のマンガン酸化物の例としては、 $MnO$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $MnO_2$ などが好ましく挙げられる。また、硝酸マンガンや炭酸マンガン、酢酸マンガンなどの各種マンガン塩を出発物質とし、これから得られるマンガン酸化物を用いることもできる。例えば、硝酸マンガンを空气中焼成して得られる $Mn_2O_3$ などを好ましく使用できる。

アルミニウム酸化物の例としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、などの各種結晶状態のもの、あるいはジブサイト、バイアライト、ベーマイトなどのアルミニウム酸化物の水和物を用いることもできる。これらのアルミニウム酸化物は従来公知の方法で製造することができる。例えば、上記アルミニウム酸化物の水和物の熱分解により得られる。アルミニウム酸化物の水和物は、塩化アルミニウムや硝酸アルミニウム、アルミン酸アルカリなどの各種アルミニウム塩水溶液の加水分解や熱分解で得られる。ベーマイトのように結晶性の低いものを焼成して得られるアルミニウム酸化物（特に、 $\gamma$ -アルミニウム酸化物）は、バイアライト、ジブサイト等のように結晶性の高いものを多く含むアルミニウム酸化物の水和物を焼成して得られるアルミニウム酸化物より、比表面積および細孔容積が大きく、好ましい。さらに、アルミニウムイソプロポキシドのようなアルミニウムアルコキシドを加水分解するソルゲル法によって得られるアルミニウム酸化物も比表面積や、細孔容積が大きく好ましく用いることができる。

担体にルテニウムを担持した上記アルカリ性水溶液処理および上記焼成処理前の触媒中のマンガン酸化物の割合は、10～70重量%、好ましくは15～60重量%となるように調製することでより一層活性を向上させることができる。すなわち、マンガン酸化物の割合を10重量%以上とすることで、より一層 $C_1$ ～ $C_4$ ガス成分の生成を抑制することができ、さらには $C_5+$ 留分の選択性の増加をはかることができる。また、マンガン酸化物の割合を70重量%以下とすることで、触媒の比表面積を十分に確保することが可能となり、ルテニウム金属等の活性金属の分散性を向上させ、それによって触媒の活性をさらに向上させることができる。

できる。

マンガン酸化物とアルミニウム酸化物からなる担体の調製は、常法に従って行うことができ、通常、担体前駆体調製後、乾燥・焼成を経て調製される。例えば、アルミニウム酸化物にマンガン酸化物原料である各種マンガン塩の水溶液を含浸させるか、その逆にマンガン酸化物にアルミニウム酸化物原料である各種アルミニウム塩の水溶液を含浸させる方法、あるいは両者の塩の水溶液の混合物にアルカリ性水溶液を加えて共沈させる方法で担体前駆体を得ることができる。さらに、マンガン酸化物原料とアルミニウム酸化物原料を物理的に混合して担体前駆体を得ることもできる。その他の担体前駆体の調製方法としては、マンガン酸化物原料とアルミニウム酸化物原料からなる混合物をスプレー法を用いて担体前駆体にすることが挙げられる。得られた担体前駆体は、乾燥後、焼成を行い担体が得られる。

このときの焼成温度は、一般には200～900℃、好ましくは300～800℃、より好ましくは400～700℃で行う。焼成温度が上記範囲であると、担体の比表面積が適度であり、十分に酸化物が形成されて、活性化した安定な担体が得られる。この担体は、粉末状、顆粒状、打錠成型体、押し出し成型体等の任意の形状のものを用いることができる。

上記の如くして得られた担体にルテニウム化合物を担持する。ルテニウム化合物の担持量は、上記アルカリ性水溶液処理および上記焼成処理前の触媒基準、ルテニウム金属量換算で、0.5～5重量%、好ましくは0.8～4.5重量%、より好ましくは1～4重量%である。ルテニウムの担持量は活性点数と関連する。ルテニウムの担持量が上記範囲であれば、十分な活性点数が得られると共に、担体成分との相互作用も十分であり、触媒活性及び選択性に優れる結果となる。

なお、触媒の化学組成は誘導結合プラズマ質量分析法（ICP法）によって求めることができる。

本発明では、ルテニウム化合物の他に、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物（以下、総称して「アルカリ金属化合物等の金属化合物」と言う）から選ばれる少なくとも1種の化合物を担持することでさらに活

性を向上させることができる。アルカリ金属化合物等の金属化合物の担持は、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準、酸化物換算で0.01～3重量%、好ましくは0.015～2.5重量%、より好ましくは、0.02～2重量%である。アルカリ金属化合物等の金属化合物を0.01重量%以上担持することで、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のガス成分の生成を抑えることができ、C<sub>5</sub>+の液収率のより一層の向上をはかることができる。なお、アルカリ金属等の金属化合物の担持量が3重量%を超えて、上述の効果に変化がないが、大幅に超えると逆に活性や液収率の低下が著しくなる傾向が見られるため好ましくない。

アルカリ金属化合物等の金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、イットリウム、セリウム、ランタン等の塩化物、炭酸塩、硝酸塩等が挙げられ、中でも、炭酸ナトリウムや硝酸ナトリウム等のナトリウム化合物が好ましい。

上記マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウム化合物を担持させるに際しては、例えば、担体を、ルテニウム化合物溶液中に浸漬して、ルテニウム化合物を担体上に吸着させたり、イオン交換して付着させたり、アルカリなどの沈殿剤を加えて沈着させたり、溶液を蒸発乾固したり、あるいは触媒種化合物の溶液を担体上へ滴下して行うなど、担体と触媒種化合物の溶液とを接触させて行うことができる。この際、ルテニウム化合物の担持量は上記所定量となるように調節する。ルテニウム化合物としては、従来からルテニウム担持触媒の調製に用いられている各種ルテニウム化合物を適宜選択して用いることができる。その例として、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、塩化六アンモニアルテニウムなどの水溶性ルテニウム塩や、ルテニウムカルボニル、ルテニウムアセチルアセトナートなどの有機溶剤に可溶なルテニウム化合物などが好ましく挙げられる。ルテニウム化合物担持後は水分を除去し、80～110℃で乾燥して、触媒とする。

ルテニウム化合物に加えて、アルカリ金属等の金属化合物を担持する場合にも、ルテニウム化合物の担持方法と同様の手法で担持することができる。その際、ルテニウム化合物とアルカリ金属等の金属化合物の担持順序はいずれが先であって

もまた同時であっても良いが、より高活性の触媒とするためには、アルカリ金属等の金属化合物を担持後にルテニウム化合物を担持することが好ましい。その際、まずアルカリ金属等の金属化合物を担持させ水分を除去した後、200～900℃で焼成し、次にルテニウム化合物を担持させ、水分を除去した後に乾燥することが最も好ましい。なお、ルテニウム化合物を先に担持する場合には、ルテニウム化合物担持、乾燥後に、後述するアルカリ水溶液による処理と焼成を行う必要があり、その上で、アルカリ金属等の金属化合物を担持し、150～500℃で焼成を行うことが好ましい。

上記の如くして、担体にルテニウム化合物あるいはルテニウム化合物とアルカリ金属等の金属化合物を含有させて得られた触媒前駆体は、アルカリ性水溶液に浸漬して後処理する。アルカリ性水溶液としては、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液などを用いることができ、好ましくはアンモニア水を用いることができる。アルカリ水溶液中のアルカリの濃度は、この後処理により発現する効果及び未反応のアルカリ分や洗浄工程に要する水量と時間等の経済的要因を考慮して、0.05～1モル/リットル、好ましくは0.05～0.5モル/リットル、より好ましくは0.05～0.2モル/リットルである。後処理の時間はアルカリ分の濃度にも依るが、通常1～10時間が好ましい。アルカリ性水溶液で後処理した後、水洗し、余剰のアルカリ分を充分に洗浄し常温～120℃で乾燥する。

本発明においては、上記アルカリ性水溶液処理を施した触媒を空气中で焼成処理をする。焼成温度は、焼成処理による触媒活性の向上及びルテニウム金属の過度の凝集の進行による活性点数の低下の抑制の観点から、150～500℃、好ましくは200～450℃である。焼成時間は、処理量によって一概には決まらないが、焼成処理効果の発現及び作業性や生産性を考慮して、通常1～10時間である。実際、焼成時間が10時間を超えて、焼成効果による触媒活性の向上は10時間以下の場合とほとんど変わらないため、10時間以下が好ましい。なお、この焼成処理は空气中で行うことが必須であり、還元条件下で行っても十分な触媒活性の向上が認められない。

アルカリ水溶液処理およびそれに続く焼成処理による大幅な触媒活性の向上の要因についての詳細は明らかとなっていないが、本発明の製造方法で調製された触媒は、焼成処理のみを行った場合、アルカリ性水溶液処理のみの場合、および焼成処理を行った後に、アルカリ性水溶液処理を行った触媒のいずれよりも、大幅に活性が向上することが認められ、これら両処理が必要で、かつアルカリ性水溶液処理後に焼成処理を行うことが必須である。

## 2. 実施態様.2について：

本発明で用いる触媒は、マンガン酸化物及び特定のアルミニウム酸化物からなる担体に、ルテニウムを担持後、乾燥して調製することができる。以下に触媒の調製について説明する。

### (触媒の調製)

本発明に用いる触媒において、マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体のマンガン酸化物の例としては、 $MnO$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $MnO_2$ などが好ましく挙げられる。また、硝酸マンガンや炭酸マンガン、酢酸マンガンなどの各種マンガン塩を出発物質とし、これから得られるマンガン酸化物を用いることもできる。例えば、硝酸マンガンを空气中焼成して得られる $Mn_2O_3$ などを好ましく使用できる。

アルミニウム酸化物の例としては $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、などの各種結晶状態のもの、あるいはジブサイト、バイアライト、ベーマイトなどのアルミニウム酸化物の水和物を用いることもできる。これらのアルミニウム酸化物は従来公知の方法で製造することができる。例えば、上記アルミニウム酸化物の水和物の熱分解により得られる。アルミニウム酸化物の水和物は、塩化アルミニウムや硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸アルカリなどの各種アルミニウム塩水溶液の加水分解や熱分解で得られる。ベーマイトのように結晶性の低いものを焼成して得られるアルミニウム酸化物（特に $\gamma$ -アルミニウム酸化物）は、バイアライト、ジブサイト等のように結晶性の高いものを多く含むアルミニウム酸化

物の水和物を焼成して得られるアルミニウム酸化物より、比表面積および細孔容積が大きく、好ましい。さらに、アルミニウムイソプロポキシドのようなアルミニウムアルコキシドを加水分解するゾルゲル法によって得られるアルミニウム酸化物も比表面積や、細孔容積が大きく好ましく用いることができる。

さらに、本発明に用いる触媒を構成するアルミニウム酸化物は、特定の細孔構造を有することが重要な要因となる。すなわち、細孔径 8 nm 以上の細孔によって形成される細孔容積が、全細孔容積の 5 割以上、好ましくは 6 割以上、より好ましくは 7 割以上を占めるアルミニウム酸化物を用いることで活性が高く、C<sub>5</sub> + の生産性に優れる良好な FT 反応を進行させることができ、またこの活性を長期間維持することができる。本効果が発現する詳細な機構については現在鋭意検討中であり、明らかとはなっていないが、細孔径が 8 nm 以上の細孔によって形成される細孔容積が全細孔容積の 5 割未満、すなわち比較的小さい細孔が主となる場合では、FT 反応によって生成するワックスのような高級炭化水素の細孔外への拡散や、原料ガスである合成ガスの細孔内への拡散が抑制されるためと考えている。

アルミニウム酸化物の全細孔容積については特に規定はしないが、活性金属の分散性等を考慮すると 0.3 cm<sup>3</sup> / g 以上が好ましく、また、上限も特に限定しないが、細孔容積があまり大きくなると機械的強度が低下し、反応中に触媒の粉化等が起きるおそれがあることと、製造技術上の観点から、1.2 cm<sup>3</sup> / g 以下とすることが好ましい。

アルミニウム酸化物の細孔構造の制御については、従来公知の方法で調製することができ、具体的には、上記のアルミニウム酸化物の水和物を調製する際の pH、温度、熟成時間を調節したり、この水和物の焼成温度を調節することで可能である。また、細孔構造を種々調節した市販のアルミニウム酸化物を用いることもできる。

なお、上記した細孔径や細孔容積は、窒素吸着脱離等温線 (-196 °C) を測定し、これから D-H 法により求めた。

触媒中のマンガン酸化物の割合は、10 ~ 70 重量%、好ましくは 15 ~ 60

重量%となるように調製することにより一層活性を向上させることができる。すなわち、マンガン酸化物の割合を10重量%以上とすることで、より一層C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ガス成分の生成を抑制することができ、さらにはC<sub>5</sub>～留分の選択性の増加をはかることができる。また、マンガン酸化物の割合を70重量%以下とすることで、触媒の比表面積を十分に確保することが可能となり、ルテニウム金属等の活性金属の分散性を向上させ、それによって触媒の活性をさらに向上させることができる。

マンガン酸化物とアルミニウム酸化物からなる担体の調製は、常法に従って行うことができ、通常、担体前駆体調製後、乾燥・焼成を経て調製される。例えば、アルミニウム酸化物にマンガン酸化物原料である各種マンガン塩の水溶液を含浸させるか、その逆にマンガン酸化物にアルミニウム酸化物原料である各種アルミニウム塩の水溶液を含浸させる方法、あるいは両者の塩の水溶液の混合物にアルカリ性水溶液を加えて共沈させる方法で担体前駆体を得ることができる。さらに、マンガン酸化物原料とアルミニウム酸化物原料を物理的に混合して担体前駆体を得ることもできる。その他の担体前駆体の調製方法としては、マンガン酸化物原料とアルミニウム酸化物原料からなる混合物をスプレー法を用いて担体前駆体にすることが挙げられる。得られた担体前駆体は、乾燥後、焼成を行い担体が得られる。

このときの焼成温度は、一般には200～900℃、好ましくは300～800℃、より好ましくは400～700℃で行う。焼成温度が900℃以下であれば担体の比表面積が適度な大きさに維持され、焼成温度が200℃以上であると活性化が図られ、酸化物が十分に形成されて担体の安定性に優れる結果となる。この担体の形状については特に限定しないが、後述の反応形式に応じて、粉末状、顆粒状、打錠成型体、押し出し成型体等の任意の形状のものを用いることができる。

上記の如くして得られた担体にルテニウム化合物を担持する。ルテニウム化合物の担持量は、触媒基準、ルテニウム金属量換算で、0.5～5重量%、好ましくは0.8～4.5重量%、より好ましくは1～4重量%である。ルテニウム化

合物の担持量は活性点数と関連する。ルテニウムの担持量が上記範囲であれば、十分な活性点数が得られ、ルテニウムの分散性や担体成分との相互作用も十分であり、触媒活性及び選択性に優れる結果となる。

なお、触媒の化学組成は誘導結合プラズマ質量分析法（ICP法）によって求めることができる。

本発明では、ルテニウム化合物の他に、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物（以下、総称して「アルカリ金属等の金属化合物」と言う）から選ばれる少なくとも1種の化合物を担持することにより、さらに触媒性能を向上させることができる。アルカリ金属等の金属化合物の担持は、触媒基準、酸化物換算で、好ましくは0.01～3重量%、より好ましくは0.015～2.5重量%、さらに好ましくは0.02～2重量%である。

アルカリ金属等の金属化合物を0.01重量%以上担持することで、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のガス成分の生成を抑えることができ、C<sub>5</sub>以上の液収率のより一層の向上をはかることができる。なお、アルカリ金属等の金属化合物の担持量が3重量%を超えると逆に活性や液収率の低下が著しくなる傾向が見られるため好ましくない。

アルカリ金属化合物等の金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、イットリウム、セリウム、ランタン等の塩化物、炭酸塩、硝酸塩等が挙げられ、中でも炭酸ナトリウムや硝酸ナトリウム等のナトリウム化合物が好ましい。

上記マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウム化合物を担持させるに際しては、例えば、担体を、ルテニウム化合物溶液中に浸漬して、ルテニウム化合物を担体上に吸着させたり、イオン交換して付着させたり、アルカリなどの沈殿剤を加えて沈着させたり、溶液を蒸発乾固したり、あるいは触媒種化合物の溶液を担体上へ滴下して行うなど、担体と触媒種化合物の溶液とを接触させて行うことができる。この際、ルテニウム化合物の担持量は上記所定量となるように調節する。ルテニウム化合物としては、従来からルテニウム担持触媒の調製に用いられている各種ルテニウム化合物を適宜選択して用いることが

できる。その例として、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、塩化六アンモニアルテニウムなどの水溶性ルテニウム塩や、ルテニウムカルボニル、ルテニウムアセチルアセトナートなどの有機溶剤に可溶なルテニウム化合物などが好ましく挙げられる。ルテニウム化合物担持後は水分を除去し、80～110℃で乾燥する。

ルテニウム化合物に加えて、アルカリ金属等の金属化合物を担持する場合にも、ルテニウム化合物の担持方法と同様の手法で担持することができる。その際、ルテニウム化合物とアルカリ金属等の金属化合物の担持順序はいずれが先であってもまた同時であっても良いが、より高活性の触媒とするためには、アルカリ金属等の金属化合物を担持後にルテニウム化合物を担持することが好ましい。その際、まずアルカリ金属等の金属化合物を担持させ水分を除去した後、200～900℃で焼成し、次にルテニウム化合物を担持させ、水分を除去した後に乾燥することが最も好ましい。

本発明の触媒の比表面積は、20～300m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは30～250m<sup>2</sup>/g、さらに好ましくは40～200m<sup>2</sup>/gである。比表面積が20m<sup>2</sup>/g以上となると、アルカリ金属等の化合物およびルテニウムの分散性が良好であり好ましい。また、比表面積の上限に関しては、一般に固体触媒を扱うに当たっては、広いほど、気体、液体、固体の接触頻度が高まるため好ましい。

また、本発明の触媒の細孔容積は、好ましくは0.1～1.2cm<sup>3</sup>/g、より好ましくは0.2～1.1cm<sup>3</sup>/g、さらに好ましくは0.3～1.0cm<sup>3</sup>/gである。

細孔容積が0.1cm<sup>3</sup>/g未満では、活性金属種の分散性が低下するおそれがあり好ましくない。また、細孔容積があまり大きくなると機械的強度が低下し、反応中に触媒の粉化等が起きるおそれがあることと、製造技術上の観点から、1.2cm<sup>3</sup>/g以下とすることが好ましい。

さらに、本発明の触媒の平均細孔径は、8～30nm、より好ましくは9～25nmである。触媒の平均細孔径が上記範囲であると、触媒表面での反応ガスや生成物の拡散が良好であり、また機械的強度も高く、反応中に触媒の粉化等が起

きることがない。

本発明の触媒を上述の実施態様 1 で記載のアルカリ性水溶液処理および上記焼成処理を施すことも可能である。これにより、更に触媒活性を高めることができる。

次に、本発明の炭化水素類の製造方法について説明する。

#### (炭化水素類の製造方法)

本発明の炭化水素類の製造方法においては、上記実施態様 1 又は 2 の如くして調製された触媒を用い、FT 反応に供する。FT 反応の反応器の形式に関しては、固定床、流動床、懸濁床、スラリー床などが挙げられ、その一例として、以下に、スラリー床による炭化水素類の製造方法を記載する。なお、スラリー床にて触媒の活性評価を行う場合は、触媒の形状としては粉末状が好ましく、触媒粒子分布として好ましい範囲は  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以上  $150\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以上  $120\text{ }\mu\text{m}$ 、もっとも好ましくは  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  以上  $105\text{ }\mu\text{m}$  である。スラリー床反応形式の場合は液状の炭化水素中などに触媒を分散させて使用する。

この際、触媒粒子分布が上記範囲であると、粒子の大きさが適切であるので、反応容器内の触媒濃度を保持することが容易であり、触媒微粒子が下流側に溢出する可能性が少なく、また反応容器内全体に触媒粒子が均一に分散し反応活性が維持される。

本発明の炭化水素類の製造方法においては、上記の如くして調製された触媒は、FT 反応に供する前に予め還元処理（活性化処理）される。この還元処理により、触媒が FT 反応において所望の触媒活性を示すように活性化される。この還元処理を行わなかった場合には、担体上に担持されたルテニウム化合物が十分に還元されず、FT 反応において所望の触媒活性を示さない。

この還元処理は、触媒を液状炭化水素類に分散させたスラリー状態で還元性ガスと接触させる方法でも、炭化水素類を用いず単に触媒に還元性ガスを通気、接触させる方法でも好ましく行うことができる。

前者の方法における触媒を分散させる液状炭化水素類としては、処理条件下に

おいて液状のものであれば、オレフィン類、アルカン類、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素を始めとする種々の炭化水素類を使用できる。また、含酸素、含窒素等のヘテロ元素を含む炭化水素であっても良い。これらの炭化水素類の炭素数は、処理条件下において液状のものであれば特に制限する必要はないが、一般にC<sub>6</sub>～C<sub>40</sub>のものが好ましく、C<sub>9</sub>～C<sub>40</sub>のものがより好ましく、C<sub>9</sub>～C<sub>35</sub>のものが最も好ましい。炭素数が上記範囲の炭化水素類であれば、蒸気圧が適度であり処理条件幅が広く、かつ還元性ガスの溶解度も高く十分な還元処理が可能である。

また、炭化水素類中に分散させる触媒量は、1～50重量%の濃度が適当であり、好ましくは2～40重量%、より好ましくは3～30重量%の濃度である。

触媒量が上記範囲であれば、触媒の還元効率が高く、かつ炭化水素類に触媒を分散させたスラリーの粘性が適度で気泡分散が良好であり、触媒の還元が十分なされる。なお、触媒の還元効率の低下を防ぐ方法として、還元性ガスの通気量を減少させる方法があるが、還元性ガスの通気量を低下させると気（還元性ガス）一液（溶媒）一固（触媒）の分散が損なわれるため好ましくない。

還元処理温度は、140～310℃が好ましく、150～250℃がより好ましく、160～220℃が最も好適である。上記温度範囲で還元処理を行えば、ルテニウムが十分に還元され、十分な反応活性が得られる。また、担体のマンガン酸化物などの相転位、酸化状態の変化等が進行してルテニウムとの複合体を形成し、これによって触媒がシンターリング(sintering)して、活性低下を招くこともない。

この還元処理には、水素を主成分とする還元性ガスを好ましく用いることができる。

用いる還元性ガスには、水素以外の成分、例えば水蒸気、窒素、希ガスなどを、還元を妨げない範囲である程度の量を含んでいても良い。

この還元処理は、上記処理温度と共に、水素分圧および処理時間にも影響されるが、水素分圧は、0.1～10 MPaが好ましく、0.5～6 MPaがより好ましく、1～5 MPaが最も好ましい。

還元処理時間は、触媒量、水素通気量等によっても異なるが、触媒の活性化を

十分とするために、一般に、0.1～72時間が好ましく、1～48時間がより好ましく、4～48時間が最も好ましい。なお、72時間を超える長時間還元処理しても、触媒に与える悪影響は無いが、触媒性能の向上も見られないのに処理コストが嵩むなどの好ましくない問題を生じる。

本発明の炭化水素類の製造方法においては、上記の如く還元処理した触媒がFT反応、すなわち炭化水素類の合成反応に供せられる。本発明におけるFT反応は、触媒を液状炭化水素類中に分散させた分散状態とし、この分散状態の触媒に水素と一酸化炭素からなる合成ガスを接触させる。この際、触媒を分散させる炭化水素類としては、上記の予め行う還元処理で用いられる炭化水素類と同様のものを用いることができる。すなわち、反応条件下において液状のものであれば、オレフィン類、アルカン類、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素を始めとする種々の炭化水素類、含酸素、含窒素等のヘテロ元素を含む炭化水素等を用いることができ、その炭素数は特に制限する必要はないが、一般にC<sub>6</sub>～C<sub>40</sub>のものが好ましく、C<sub>9</sub>～C<sub>40</sub>のものがより好ましく、C<sub>9</sub>～C<sub>35</sub>のものが最も好ましい。炭素数が上記範囲の炭化水素類であれば、蒸気圧が適度であって反応条件幅が広く、かつ合成ガスの溶解度も高く十分な反応活性が得られる。

上記の予め行う還元処理において、触媒を液状炭化水素類に分散させて行う方法が採用されている場合は、該還元処理で用いられた液状炭化水素類をそのままこのFT反応において用いることができる。炭化水素類中に分散させる触媒量は、1～50重量%の濃度であり、好ましくは2～40重量%、より好ましくは3～30重量%の濃度である。

触媒量が上記範囲であれば、触媒の活性が高く、かつ炭化水素類に触媒を分散させたスラリーの粘性が適度で気泡分散が良好であり、触媒の反応活性が十分得られる。なお、反応活性の低下を防ぐ方法として、合成ガスの通気量を減少させる方法があるが、合成ガスの通気量を低下させると気（合成ガス）一液（溶媒）一固（触媒）の分散が損なわれるため好ましくない。

FT反応に用いる合成ガスは、水素および一酸化炭素を主成分としていれば良く、FT反応を妨げない他の成分が混入されていても差し支えない。FT反応の

速度 (k) は、水素分圧に約一次で依存するので、水素および一酸化炭素の分圧比 ( $H_2/CO$  モル比) が 0.6 以上であることが望まれる。この反応は、体積減少を伴う反応であるため、水素および一酸化炭素の分圧の合計値が高いほど好ましい。水素および一酸化炭素の分圧比は、生成する炭化水素類の収量の増加及び生成する炭化水素類に含有される軽質分の割合を抑制する観点から、その上限は特に制限されないが、現実的なこの分圧比の範囲としては、0.6～2.7 が適当であり、好ましくは 0.8～2.5、より好ましくは 1～2.3 である。

さらに、本発明の炭化水素類の製造方法においては、合成ガス中に二酸化炭素が共存しても問題ない。共存させる二酸化炭素としては、例えば石油製品の改質反応や天然ガス等から得られるものでも問題なく用いることができ、FT 反応を妨げない他の成分が混入されていても差し支えなく、例えば、石油製品等の水蒸気改質反応から出るもののように水蒸気や部分酸化された窒素等が含有されたものでも良い。

また、この二酸化炭素は、二酸化炭素の含有されてない合成ガスに積極的に添加することもできるし、また、天然ガスを自己熱改質法あるいは水蒸気改質法等で改質して得られた、二酸化炭素を含有する合成ガス中の二酸化炭素を利用するここと、すなわち二酸化炭素を含有する合成ガスを脱炭酸処理することなくそのまま FT 反応に供することもできる。

二酸化炭素を含有する合成ガスをそのまま FT 反応に供すれば、脱炭酸処理に要する設備建設コストおよび運転コストを削減することができ、FT 反応で得られる炭化水素類の製造コストを低減することができる。

FT 反応に供する合成ガス（混合ガス）の全圧（全成分の分圧の合計値）は、1～10 MPa が好ましく、1.5～6 MPa がさらに好ましく、1.8～5 MPa がなおさらに好ましい。合成ガス（混合ガス）の全圧が 1 MPa 以上であれば、連鎖成長が十分大きくなりガソリン分、灯軽油分、ワックス分などの収率が増大する傾向が見られるため好ましい。平衡上は、水素および一酸化炭素の分圧が高いほど有利になるが、該分圧が高まるほどプラント建設コスト等が高まったり、圧縮に必要な圧縮機などの大型化により運転コストが上昇するなどの産業上

の観点から該分圧の上限は規制される。

このFT反応においては、一般に、合成ガスのH<sub>2</sub>/CO(モル比)が同一であれば、反応温度が低いほど連鎖成長確率やC<sub>5</sub>+選択性が高くなるが、CO転化率は低くなる。

逆に、反応温度が高くなれば、連鎖成長確率、C<sub>5</sub>+選択性は低くなるが、CO転化率は高くなる。また、H<sub>2</sub>/CO比が高くなれば、CO転化率が高くなり、連鎖成長確率、C<sub>5</sub>+選択性は低下し、H<sub>2</sub>/CO比が低くなれば、その逆となる。これらのファクターが反応に及ぼす効果は、用いる触媒の種類等によってその大小が異なるが、本発明においては、反応温度は200~350℃を好ましく採用し、210~310℃がより好ましく、220~290℃がさらに好ましい。

なお、CO転化率、連鎖成長確率(a)およびC<sub>5</sub>+の生産性は、下記式等で定義され、測定される値である。

#### [CO転化率]

CO転化率 = [(単位時間当たりの原料ガス中のCOモル数) - (単位時間当たりの出口ガス中のCOモル数)] / 単位時間当たりの原料ガス中のCOモル数 × 100 (%)

#### [連鎖成長確率(a)]

炭素数nの炭化水素の生成物中の質量分率をM<sub>n</sub>、連鎖成長確率をaとした場合、シュルツ・フローリー分布に従うと、下式のような関係が成り立つ。従つて、log(M<sub>n</sub>/n)とnをプロットしたときの傾きlog aからa値を算出する。

$$\log(M_n/n) = \log((1-a)^2/a) + n \cdot \log a$$

〔C<sub>5</sub>十の生産性〕

C<sub>5</sub>十の生産性は、触媒重量当たりの単位時間におけるC<sub>5</sub>十の生成量を指し、下式で定義される。

$$\text{C}_5\text{十の生産性} = \text{C}_5\text{十生産量 [g]} / \text{触媒重量 [kg]} / [\text{hr}]$$

## &lt;実施例&gt;

以下、実施例および比較例によりさらに具体的に本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1～6、比較例1～3は、本発明の実施態様1をさらに具体的に説明したものであり、実施例2-1～2-4、比較例2-1、2-2は、本発明の実施態様2をさらに具体的に説明したものである。

なお、以下の実施例において、COおよびCH<sub>4</sub>の分析には、Active Carbon (60/80mesh) を分離カラムに用いた熱伝導度型ガスクロマトグラフ (TCD-GC) で行った。なお、原料ガスにはArを内部標準として10v/o 1%添加した合成ガス (H<sub>2</sub>とCOの混合ガス) を用いた。なお、COおよびCH<sub>4</sub>のピーク位置、ピーク面積をArと比較することで定性および定量分析した。

C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>炭化水素の分析には、Capillary Column (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KC1 PLOT) を分離カラムに用いた水素炎イオン化検出型ガスクロマトグラフ (FID-GC) を用い、TCD-GCと共に分析できるCH<sub>4</sub>と比較して該炭化水素類の定性、定量分析を行った。

さらに、C<sub>5</sub>～C<sub>40</sub>以上の炭化水素類の分析にはCapillary Column (TC-1) を分離カラムに用いた水素炎イオン化検出型ガスクロマトグラフ (FID-GC) を用い、軽質炭化水素 (C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>) と共に分析できるC<sub>5</sub>およびC<sub>6</sub>と比較して該炭化水素類の定性、定量を行った。

触媒の化学成分の同定は、ICP (CQM-10000P、島津製作所製) により行った。

## 実施例 1

予め充分乾燥した酸化アルミニウム粉末 (Pural SB, Condea 製) に純水 (以下水と略記) を滴下し、飽和吸水量を求めた。この時の飽和吸水量は 0. 9 g / g - 酸化アルミニウムだった。水 3. 48 g に硝酸マンガン 6 水和物 21. 8 g を溶解した水溶液を酸化アルミニウム 3. 77 g に含浸させ、約 3 時間放置した後、空気中、110 °C で乾燥し、マッフル炉にて空気中 600 °C で 3 時間焼成した。得られた酸化アルミニウムと酸化マンガンからなる担体に水 3. 48 g に炭酸ナトリウム 0. 05 g を溶解した水溶液を含浸した。これを、空気中、110 °C で乾燥し、マッフル炉にて 600 °C で 3 時間焼成した。その後、酸化アルミニウムおよび酸化マンガンからなる担体にナトリウムを含浸した担体に、水 3. 48 g に塩化ルテニウム (Ru Assay 41. 5 重量%) 0. 24 g を溶解した水溶液を含浸し、1 時間放置した後、空気中、110 °C で乾燥した。これをメノウ乳鉢に移して粉碎し、触媒 A を得た。X 線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンは  $Mn_2O_3$  であった。また、ICP にて触媒 A の化学組成分析を行った結果、Ru 金属換算で 1. 0 重量%、Na<sub>2</sub>O 換算で 0. 29 重量%、 $Mn_2O_3$  は 60. 0 重量% であった。

この触媒 A に 100 ml の 0. 05 モル / リットルのアンモニア水を加えマグネチックスターラーで約 1 時間アルカリ水溶液処理した後ろ過し、300 ml の水で洗浄ろ過した。これを空気中 110 °C で乾燥後、マッフル炉にて 200 °C で 5 時間焼成し、活性触媒 A を得た。X 線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンは  $Mn_2O_3$  であった。また、ICP にて活性触媒 A の化学組成分析を行った結果、触媒基準で、Ru 金属換算で 1. 0 重量%、Na<sub>2</sub>O 換算で 0. 10 重量%、 $Mn_2O_3$  は 60. 3 重量% であった。

活性触媒 A 2. 0 g を分散媒のノルマルヘキサデカン ( $n - C_{16}H_{34}$ 、以下溶媒と略記) 40 ml (スラリー濃度約 6 重量%) と共に内容積 100 ml の反応器に充填し、水素分圧 2 MPa · G、温度 170 °C、流量 100 (S T P) ml / min (S T P : standard temperature and pressure) で水素を活性触媒 A に接触させて 3 時間還元した。還元後、H<sub>2</sub> / CO 比約 2 の合成ガス (Ar 約

10 vol. %含む)に切り換え、温度260°C、H<sub>2</sub>+CO圧力2.4MPa・GにしてFT反応を行った。W/F (weight/flow [g・hr/mol])は約4.7 g・hr/molであった。FT反応開始50時間後のCO転化率は約62%、CH<sub>4</sub>選択率は約4%、C<sub>5</sub>+選択率約92%、連鎖成長確率は0.91、およびC<sub>5</sub>+生産性は568 g/kg/hrであった。

### 実施例2

実施例1と同じ調製手法にて、酸化アルミニウム4.54 gに硝酸マンガン18.16 gを、次いで、炭酸ナトリウム0.1 gを、次いで塩化ルテニウム0.48 gを含浸させ、触媒Bを得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、ICPにて触媒Bの化学組成分析を行った結果、Ru金属換算で2.0重量%、Na<sub>2</sub>O換算で0.58重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は50.0重量%であった。この触媒Bに100mlの0.08モル/リットルのアンモニア水を加えマグネチックスターラーで約1時間アルカリ水溶液処理した後、ろ過し、さらに300mlの水で洗浄ろ過した。これを空气中110°Cで乾燥後、マッフル炉にて250°Cで5時間焼成し、活性触媒Bを得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、ICPにて活性触媒Bの化学組成分析を行った結果、触媒基準で、Ru金属換算で2.0重量%、Na<sub>2</sub>O換算で0.30重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は50.5重量%であった。

この活性触媒Bを実施例1と同様の方法でFT反応に供した。FT反応開始50時間後のCO転化率は約70%、CH<sub>4</sub>選択率は約3%、C<sub>5</sub>+選択率約93%、連鎖成長確率は0.91、およびC<sub>5</sub>+生産性は648 g/kg/hrであった。

### 実施例3

実施例1と同じ調製手法にて、酸化アルミニウム6.31 gに硝酸マンガン10.9 gを、次いで、炭酸ナトリウム0.15 gを、次いで塩化ルテニウム0.72 gを含浸させ、触媒Cを得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、ICPにて触媒Cの化学組成分析を行った結

果、Ru 金属換算で 3.0 重量%、Na<sub>2</sub>O 換算で 0.88 重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 30.0 重量% であった。この触媒 C に 100 ml の 0.1 モル/リットルのアンモニア水を加えマグネチックスターーラーで約 1 時間アルカリ水溶液処理した後ろ過し、300 ml の水で洗浄ろ過した。さらに、これに 100 ml の 0.1 モル/リットルのアンモニア水を加えマグネチックスターーラーで約 1 時間アルカリ水溶液処理した後ろ過し、300 ml の水で洗浄ろ過した。これを空気中 110℃ で乾燥後、マッフル炉にて 300℃ で 5 時間焼成し、活性触媒 C を得た。X 線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンは Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。また、ICP にて活性触媒 C の化学組成分析を行った結果、触媒基準で、Ru 金属換算で 3.0 重量%、Na<sub>2</sub>O 換算で 0.03 重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 30.7 重量% であった。

この活性触媒 C を実施例 1 と同様の方法で FT 反応に供した。FT 反応開始 50 時間後の CO 転化率は約 81%、CH<sub>4</sub> 選択率は約 3%、C<sub>6</sub>+ 選択率約 93%、連鎖成長確率は 0.90、および C<sub>6</sub>+ 生産性は 750 g/kg/h<sub>r</sub> であった。

#### 実施例 4

実施例 1 と同じ調製手法にて、酸化アルミニウム 7.08 g に硝酸マンガン 7.27 g を、次いで、炭酸ナトリウム 0.21 g を、次いで塩化ルテニウム 0.96 g を含浸させ、触媒 D を得た。X 線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンは Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。また、ICP にて触媒 D の化学組成分析を行った結果、Ru 金属換算で 4.0 重量%、Na<sub>2</sub>O 換算で 1.19 重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 20.0 重量% であった。この触媒 D に 100 ml の 0.15 モル/リットルのアンモニア水を加えマグネチックスターーラーで約 1 時間アルカリ水溶液処理した後ろ過し、300 ml の水で洗浄ろ過した。これを空気中 110℃ で乾燥後、マッフル炉にて 450℃ で 3 時間焼成し、活性触媒 D を得た。X 線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンは Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。また、ICP にて活性触媒 D の化学組成分析を行った結果、触媒基準で、Ru 金属換算で 4.0 重量%、Na<sub>2</sub>O 換算で 0.50 重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 20.3 重量% であった。

この活性触媒Dを実施例1と同様の方法でFT反応に供した。FT反応開始50時間後のCO転化率は約88%、CH<sub>4</sub>選択率は約4%、C<sub>5</sub>+選択率約90%、連鎖成長確率は0.90、およびC<sub>5</sub>+生産性は788g/kg/hであった。

### 実施例5

実施例1と同じ調製手法で、酸化アルミニウム6.28gに硝酸マンガン10.9gを、次いで、硝酸マグネシウム6水和物0.76gを、次いで塩化ルテニウム0.72gを含浸させ、触媒Eを得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、ICPにて触媒Eの化学組成分析を行った結果、Ru金属換算で3.0重量%、MgO換算で1.20重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は30.0重量%であった。この触媒Eに100mlの0.10モル/リットルのアンモニア水を加えマグネチックスターラーで約1時間アルカリ水溶液処理した後ろ過し、300mlの水で洗浄ろ過した。これを空気中110°Cで乾燥後、マッフル炉にて400°Cで5時間焼成し、活性触媒Eを得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、ICPにて活性触媒Eの化学組成分析を行った結果、触媒基準で、Ru金属換算で3.0重量%、MgO換算で0.40重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は30.3重量%であった。

この活性触媒Eを実施例1と同様の方法でFT反応に供した。FT反応開始50時間後のCO転化率は約85%、CH<sub>4</sub>選択率は約4%、C<sub>5</sub>+選択率約90%、連鎖成長確率は0.90、およびC<sub>5</sub>+生産性は761g/kg/hであった。

### 実施例6

実施例1と同じ調製手法で、酸化アルミニウム6.25gに硝酸マンガン10.9gを、次いで、硝酸ランタン6水和物0.4gを、次いで塩化ルテニウム0.72gを含浸させ、触媒Fを得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、ICPにて触媒Fの化学組成分析を行った結果、Ru金属換算で3.0重量%、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で1.50重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は30.0重量%であった。この触媒Fに100mlの0.10モル/リットルの

アンモニア水を加えマグネットスターで約1時間アルカリ水溶液処理した後ろ過し、300m<sup>1</sup>の水で洗浄ろ過した。これを空气中110℃で乾燥後、マッフル炉にて400℃で5時間焼成し、活性触媒Fを得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、ICPにて活性触媒Fの化学組成分析を行った結果、触媒基準で、Ru金属換算で3.0重量%、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で1.41重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は30.1重量%であった。

この活性触媒Fを実施例1と同様の方法でFT反応に供した。FT反応開始50時間後のCO転化率は約82%、CH<sub>4</sub>選択率は約5%、C<sub>5</sub>+選択率約90%、連鎖成長確率は0.90、およびC<sub>5</sub>+生産性は734g/kg/hであった。

#### 比較例1

300℃の焼成処理を行わない以外は、実施例3と同様の方法で触媒Gおよび活性触媒Gを得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、ICPにて触媒Gの化学組成分析を行った結果、Ru金属換算で3.0重量%、Na<sub>2</sub>O換算で0.88重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は30.0重量%であった。さらに、活性触媒Gの化学組成分析を行った結果、触媒基準で、Ru金属換算で3.0重量%、Na<sub>2</sub>O換算で0.03重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は31.0重量%であった。

この活性触媒Gを実施例1と同様の方法でFT反応に供した。FT反応開始50時間後のCO転化率は約50%、CH<sub>4</sub>選択率は約7%、C<sub>5</sub>+選択率約85%、連鎖成長確率は0.90、およびC<sub>5</sub>+生産性は423g/kg/hであった。

#### 比較例2

アルカリ水溶液処理を行わない以外は、実施例3と同様の方法で触媒Hおよび活性触媒Hを得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、ICPにて触媒Hの化学組成分析を行った結果、Ru金属換算で3.0重量%、Na<sub>2</sub>O金属換算で0.89重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は30.0重量%であった。さらに、活性触媒Hの化学組成分析を行った結果、触媒基準で、

Ru 金属換算で 3.0 重量%、Na<sub>2</sub>O 換算で 0.90 重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 30.0 重量% であった。

この活性触媒 H を実施例 1 と同様の方法で FT 反応に供した。FT 反応開始 50 時間後の CO 転化率は約 31%、CH<sub>4</sub> 選択率は約 25%、C<sub>5</sub>+ 選択率約 57%、連鎖成長確率は 0.72、および C<sub>5</sub>+ 生産性は 176 g / kg / hr であった。

### 比較例 3

焼成処理をヘリウム気流中にて行った以外は、実施例 3 と同様の方法で触媒 I および活性触媒 I を得た。X 線回折にて構造分析を行った結果、酸化マングンは Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。また、ICP にて触媒 I の化学組成分析を行った結果、Ru 金属換算で 3.0 重量%、Na<sub>2</sub>O 金属換算で 0.88 重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 30.0 重量% であった。さらに、活性触媒 I の化学組成分析を行った結果、触媒基準で、Ru 金属換算で 3.0 重量%、Na<sub>2</sub>O 換算で 0.03 重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 30.5 重量% であった。

この活性触媒 I を実施例 1 と同様の方法で FT 反応に供した。FT 反応開始 50 時間後の CO 転化率は約 52%、CH<sub>4</sub> 選択率は約 6%、C<sub>5</sub>+ 選択率約 86%、連鎖成長確率は 0.90、および C<sub>5</sub>+ 生産性は 445 g / kg / hr であった。

上記実施例 1～4、および比較例 1～3 の実験結果を表 1 および表 2 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
触媒	A	B	C	D	E	F
Ru weight%	1.0	2.0	3.0	4.0	3.0	3.0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight%	60.0	50.0	30.0	20.0	30.0	30.0
Na <sub>2</sub> O weight%	0.29	0.58	0.88	1.19	—	—
MgO weight%	—	—	—	—	1.20	—
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight%	—	—	—	—	—	1.50
アンモニア水 濃度 (mol/l)	0.05	0.08	0.10	0.15	0.10	0.10
焼成処理温度(°C)	200	250	300	450	400	400
活性触媒	A	B	C	D	E	F
Ru weight %	1.0	2.0	3.0	4.0	3.0	3.0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight %	60.3	50.5	30.7	20.3	30.3	30.1
Na <sub>2</sub> O weight %	0.10	0.30	0.03	0.50	—	—
MgO weight %	—	—	—	—	0.40	—
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight %	—	—	—	—	—	1.41
CO転化率(%)	62	70	81	88	85	82
CH <sub>4</sub> 選択率(%)	4	3	3	4	4	5
C <sub>5</sub> +選択率(%)	92	93	93	90	90	90
連鎖成長確率	0.91	0.91	0.90	0.90	0.90	0.90
C <sub>5</sub> +生産性	568	648	750	788	761	734

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3
触媒	G	H	I
Ru weight %	3.0	3.0	3.0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight%	30.0	30.0	30.0
Na <sub>2</sub> O weight %	0.88	0.89	0.88
アンモニア水濃度 (mol/l)	0.10	—	0.10
焼成処理温度(°C)	—	300	300 (He 気流中)
活性触媒	G	H	I
Ru weight%	3.0	3.0	3.0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight%	31.0	30.0	30.5
Na <sub>2</sub> O weight%	0.03	0.90	0.03
CO転化率(%)	50	31	52
CH <sub>4</sub> 選択率(%)	7	25	6
C <sub>5</sub> +選択率(%)	85	57	86
連鎖成長確率	0.90	0.72	0.90
C <sub>5</sub> +生産性	423	176	445

表1 および表2 から明らかのように、アルカリ水溶液処理後に空気中で焼成処理を行った触媒は、ガス成分 (CH<sub>4</sub>選択率) が低く、高いCO転化率、C<sub>5</sub>+選択率を示し、よってC<sub>5</sub>+の生産性が高く、すなわち液状炭化水素留分の得率が高い優れた性能を示す。

### 実施例 2-1

アルミニウム酸化物として日本ケッテン製のHCK-841を使用した。このアルミニウム酸化物の細孔径分布を測定した結果、全細孔容積は0.561c

$\text{m}^3/\text{g}$  で、細孔径 8 nm 以上の細孔によって形成される細孔容積は 0. 53 cm<sup>3</sup>/g であり、全細孔容積に占める割合は約 9.4 % であった。予め充分乾燥した後、粉碎した酸化アルミニウム粉末に純水（以下水と略記）を滴下し、飽和吸水量を求めた。この時の飽和吸水量は 1. 2 g/g - 触媒だった。水 7. 93 g に硝酸マンガン 6 水和物 10. 9 g を溶解した水溶液を酸化アルミニウム 6. 61 g に含浸させ、約 3 時間放置した後、空気中、110°C で乾燥し、マッフル炉にて空気中 600°C で 3 時間焼成した。得られた酸化アルミニウムと酸化マンガンからなる担体に水 7. 93 g に炭酸ナトリウム 0. 15 g を溶解した水溶液を含浸した。これを、空気中、110°C で乾燥し、マッフル炉にて 600°C で 3 時間焼成した。その後、酸化アルミニウムおよび酸化マンガンからなる担体にナトリウムを含浸した担体に、水 7. 93 g に塩化ルテニウム（Ru Assay 41. 5 重量%）0. 72 g を溶解した水溶液を含浸し、1 時間放置した後、空気中、110°C で乾燥した。これをメノウ乳鉢に移して粉碎し、触媒 A 1 を得た。X 線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンは Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であった。また、ICP にて触媒 A 1 の化学組成分析を行った結果、Ru 金属換算で 3. 0 重量%、Na<sub>2</sub>O 换算で 0. 88 重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 30. 0 重量% であった。

窒素吸着による BET 法および吸着脱離等温線から求めた触媒 A 1 の物性を表 3 に示す。

表3

	触媒 A 1
比表面積 cm <sup>2</sup> /g	75.7
細孔容積 cm <sup>3</sup> /g	0.41
平均細孔径 nm	21.5

触媒 A 1、2. 0 g を分散媒のノルマルヘキサデカン ( $n - C_{16}H_{34}$ 、以下溶媒と略記) 40 ml (スラリー濃度約 6 重量%) と共に内容積 100 ml の反応器に充填し、水素分圧 2 MPa · G、温度 170 °C、流量 100 (S T P) ml / min (S T P : standard temperature and pressure) で水素を触媒 A 1 に接触させて 3 時間還元した。還元後、 $H_2/C O$  比約 2 の合成ガス (Ar 約 10 vol. % 含む) に切り換え、温度 270 °C、 $H_2 + C O$  圧力 2. 0 MPa · G にして F T 反応を行った。W/F (weight/flow [g · hr / mol]) は約 4. 7 g · hr / mol であった。F T 反応開始 50 時間後の C O 転化率は約 80 %、 $C H_4$  選択率は約 9 %、 $C_5^+$  選択率約 88 %、連鎖成長確率は約 0. 90、および $C_5^+$  生産性は約 701 g / kg / hr であった。

## 比較例 2-1

アルミニウム酸化物として Condea 製の Pural SB を使用した。このアルミニウム酸化物の細孔径分布を測定した結果、全細孔容積は  $0.411 \text{ cm}^3 / \text{g}$  で、細孔径 8 nm 以上の細孔によって形成される細孔容積は  $0.115 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であり、全細孔容積に占める割合は約 28 % であった。実施例 2-1 と同様に飽和吸水量を測定した結果、 $0.9 \text{ g/g}$  - 触媒だった。実施例 2-1 と同じ調製手法にて、アルミニウム酸化物 6. 61 g に硝酸マンガン 10. 9 g を、次いで、炭酸ナトリウム 0. 15 g を、次いで塩化ルテニウム 0. 72 g を含浸させ、触媒 B 1 を得た。X 線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンは  $Mn_2O_3$  であった。また、ICP にて触媒 B 1 の化学組成分析を行った結果、Ru 金属換算で 3. 0 重量%、 $Na_2O$  換算で 0. 89 重量%、 $Mn_2O_3$  は 30. 0 重量% であった。

この触媒 B 1 を実施例 2-1 と同様の方法で F T 反応に供した。F T 反応開始 50 時間後の C O 転化率は約 60 %、 $C H_4$  選択率は約 10 %、 $C_5^+$  選択率約 85 %、連鎖成長確率は約 0. 90、および $C_5^+$  生産性は約 507 g / kg / hr であった。

## 実施例 2-2

アルミニウム酸化物として日本ケッテン製のNK 607を使用した。このアルミニウム酸化物の細孔径分布を測定した結果、全細孔容積は $0.622\text{ cm}^3/\text{g}$ で、細孔径8nm以上の細孔によって形成される細孔容積は $0.560\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、全細孔容積に占める割合は約90%であった。実施例2-1と同様に、飽和吸水量を測定した結果、 $1.3\text{ g/g}$ 触媒だった。実施例2-1と同じ調製手法にて、酸化アルミニウム4.87gに硝酸マンガン18.16gを、次いで、炭酸ナトリウム0.05gを、次いで塩化ルテニウム0.24gを含浸させ、触媒C1を得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンは $\text{Mn}_2\text{O}_3$ であった。また、ICPにて触媒C1の化学組成分析を行った結果、Ru金属換算で1.0重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ 換算で0.29重量%、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ は50.0重量%であった。

この触媒C1を実施例2-1と同様の方法で還元後、 $\text{H}_2/\text{CO}$ 比約2の合成ガス (Ar約10volum-%含む) に切り換え、温度260°C、 $\text{H}_2+\text{CO}$ 圧力2.4MPa・GにしてFT反応を行なった。W/F (weight/flow [g·hr/mol])は約9.4g·hr/molであった。FT反応開始50時間後のCO転化率は約76%、 $\text{CH}_4$ 選択率は約5%、 $\text{C}_5^+$ 選択率約88%、連鎖成長確率は約0.90、および $\text{C}_5^+$ 生産性は約333g/kg/hrであった。

## 比較例 2-2

アルミニウム酸化物として住友化学製のKHA-24を使用した。このアルミニウム酸化物の細孔径分布を測定した結果、全細孔容積は $0.418\text{ cm}^3/\text{g}$ で、細孔径8nm以上の細孔によって形成される細孔容積は $0.200\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、全細孔容積に占める割合は約48%であった。実施例2-1と同様に、飽和吸水量を測定した結果、 $0.9\text{ g/g}$ 触媒だった。実施例2-1と同じ調製手法にて、酸化アルミニウム4.87gに硝酸マンガン18.16gを、次いで、炭酸ナトリウム0.05gを、次いで塩化ルテニウム0.24gを含浸させ、触媒D1を得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンは $\text{Mn}_2\text{O}_3$ で

あった。また、ICPにて触媒D1の化学組成分析を行った結果、Ru金属換算で1.0重量%、Na<sub>2</sub>O換算で0.29重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は50.0重量%であった。この触媒D1を実施例2-2と同様の方法でFT反応に供した。FT反応開始50時間後のCO転化率は約61%、CH<sub>4</sub>選択率は約7%、C<sub>5</sub>+選択率約85%、連鎖成長確率は約0.90、およびC<sub>5</sub>+生産性は約258g/kg/hであった。

### 実施例2-3

アルミニウム酸化物として住友化学製のKHS-46を使用した。このアルミニウム酸化物の細孔径分布を測定した結果、全細孔容積は0.483cm<sup>3</sup>/gで、細孔径8nm以上の細孔によって形成される細孔容積は0.340cm<sup>3</sup>/gであり、全細孔容積に占める割合は約70%であった。実施例2-1と同様に、飽和吸水量を測定した結果、1.0g/g-触媒だった。実施例2-1と同じ調製手法にて、酸化アルミニウム6.61gに硝酸マンガン10.9gを、次いで、硝酸マグネシウム6水和物0.76gを、次いで塩化ルテニウム0.72gを含浸させ、触媒E1を得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンはMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。また、ICPにて触媒E1の化学組成分析を行った結果、Ru金属換算で3.0重量%、MgO換算で1.20重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は30.0重量%であった。

この触媒E1を実施例2-1と同様の方法でFT反応に供した。FT反応開始50時間後のCO転化率は約72%、CH<sub>4</sub>選択率は約10%、C<sub>5</sub>+選択率約86%、連鎖成長確率は約0.89、およびC<sub>5</sub>+生産性は約616g/kg/hであった。

### 実施例2-4

アルミニウム酸化物として住友化学製のNK-124を使用した。このアルミニウム酸化物の細孔径分布を測定した結果、全細孔容積は0.453cm<sup>3</sup>/gで、細孔径8nm以上の細孔によって形成される細孔容積は0.380cm<sup>3</sup>/gであ

り、全細孔容積に占める割合は約 84 %であった。実施例 2-1 と同様に、飽和吸水量を測定した結果、1.0 g/g - 触媒だった。実施例 2-1 と同じ調製手法にて、酸化アルミニウム 6.61 g に硝酸マンガン 10.9 g を、次いで、硝酸ランタン 6 水和物 0.4 g を、次いで塩化ルテニウム 0.72 g を含浸させ、触媒 F1 を得た。X線回折にて構造分析を行った結果、酸化マンガンは  $Mn_2O_3$  であった。また、ICP にて触媒 F1 の化学組成分析を行った結果、Ru 金属換算で 3.0 重量%、 $La_2O_3$  換算で 1.50 重量%、 $Mn_2O_3$  は 30.0 重量% であった。

この触媒 F1 を実施例 2-1 と同様の方法で FT 反応に供した。FT 反応開始 50 時間後の CO 転化率は約 75 %、 $CH_4$  選択率は約 9 %、 $C_5^+$  選択率約 87 %、連鎖成長確率は約 0.89、および  $C_5^+$  生産性は約 649 g/kg/h であった。

#### 実施例 2-5

実施例 2-1 で行った FT 反応の 10 時間後、50 時間後、100 時間後、200 時間後の触媒活性の経時的な変化を表 6 に示す。

上記実施例 2-1 ~ 2-4、および比較例 2-1 ~ 2-2 の実験結果を表 4 ~ 表 6 に示す。

表 4

	実施例 2-1	比較例 2-1	実施例 2-3	実施例 2-4
触媒	A1	B1	C1	D1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCK-841	SB	KHS-46	NK-124
全細孔容積(A) cm <sup>3</sup> /g	0.561	0.411	0.483	0.453
細孔径 8nm 以上の 細孔容積(B) cm <sup>3</sup> /g	0.530	0.115	0.340	0.380
(B)/(A)	0.94	0.28	0.70	0.84
Ru weight%	3.0	3.0	3.0	3.0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight%	30.0	30.0	30.0	30.0
Na <sub>2</sub> O weight%	0.88	0.89	—	—
MgO weight%	—	—	1.20	—
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight%	—	—	—	1.50
CO転化率(%)	80	60	72	75
CH <sub>4</sub> 選択率(%)	9	10	10	9
C <sub>5</sub> +選択率(%)	88	85	86	87
連鎖成長確率	0.90	0.90	0.89	0.89
C <sub>5</sub> +生産性 g/kg/hr	701	507	616	649

表 5

	実施例 2-2	比較例 2-2
触媒	E1	F1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NK607	KHA-24
全細孔容積(A) cm <sup>3</sup> /g	0.622	0.418
細孔径 8nm 以上の 細孔容積(B) cm <sup>3</sup> /g	0.560	0.200
(B)/(A)	0.90	0.48
Ru weight%	1.0	1.0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight%	50.0	50.0
Na <sub>2</sub> O weight%	0.29	0.29
MgO weight%	—	—
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight%	—	—
CO転化率(%)	76	61
CH <sub>4</sub> 選択率(%)	5	7
C <sub>5</sub> +選択率(%)	88	85
連鎖成長確率	0.90	0.90
C <sub>5</sub> +生産性 g/kg/hr	447	321

表 6

	10 時間後	50 時間後	100 時間後	200 時間後
CO転化率 (%)	82	80	80	79
CH <sub>4</sub> 選択率 (%)	9	9	10	10
C <sub>5</sub> ＋選択率 (%)	88	88	88	88
連鎖成長確率	0. 90	0. 90	0. 91	0. 91
C <sub>5</sub> ＋生産性 g/kg/hr	718	701	701	692

表 4 及び表 5 に示される結果より以下のことが明らかである。

本発明の触媒を用いた場合（実施例 2-1～2-4）、CO転化率、CH<sub>4</sub>選択率、C<sub>5</sub>＋選択率、連鎖成長確率、C<sub>5</sub>＋生産性のいずれにも優れる。一方、細孔径 8 nm 以上の細孔によって形成される細孔容積が全細孔容積の 5 割に満たない触媒を用いた場合（比較例 2-1、2-2）、CO転化率及びC<sub>5</sub>＋生産性に劣る。

また、表 6 に示される結果より、本発明の触媒を用いた場合、長期間運転しても、上記性能が維持され、安定して目的物が製造できることが分かる。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2004 年 2 月 24 日出願の日本特許出願（特願 2004-47828）、および、2004 年 2 月 24 日出願の日本特許出願（特願 2004-47830）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明によれば、触媒の活性が高く、かつガス成分の生成が少なく、C<sub>5</sub>+の液状炭化水素留分の生産性が高い触媒、その調製方法、および該触媒を用いる炭化水素類の製造方法が提供される。

## 請 求 の 範 囲

1. マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウム化合物を担持した炭化水素類製造用触媒であって、以下の特徴を少なくとも1つ有する触媒。

(1) 該触媒が、アルカリ性水溶液で処理され、その後に空気中で150～500°Cで焼成処理されていることを特徴とする触媒、

(2) 該アルミニウム酸化物が、細孔径8nm以上の細孔によって形成される細孔容積が全細孔容積の5割以上を占めるアルミニウム酸化物であることを特徴とする触媒。

2. ルテニウム化合物の担持量が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準、ルテニウム金属量換算で、0.5～5重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の触媒。

3. 該担体に、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物がさらに担持していることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の触媒。

4. アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の担持量が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準、酸化物換算で0.01～3重量%であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の触媒。

5. マンガン酸化物の割合が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準で、10～70重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の触媒。

6. アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物がナトリウム化合物であることを特徴とする請求の範囲第3項～第5項のいずれかに記載の触媒。

7. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の触媒に、水素および一酸化炭素を含有する混合ガスを接触させることを特徴とする炭化水素類の製造方法。

8. マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウム化合物を担持した触媒を、アルカリ性水溶液で処理し、その後に空気中で150～500°Cで焼成処理することを特徴とする炭化水素類製造用触媒の製造方法。

9. ルテニウム化合物の担持量が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準、金属換算で、0.5～5重量%であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 該担体に、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物がさらに担持していることを特徴とする請求の範囲第8項又は第9項に記載の方法。

11. アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、及び希土類化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物の担持量が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準、酸化物換算で、0.01～3重量%であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の方法。

12. マンガン酸化物の割合が、該アルカリ性水溶液処理および該焼成処理前の触媒基準で、10～70重量%であることを特徴とする請求の範囲第8項～第11項のいずれかに記載の方法。

13. アルカリ金属、アルカリ土類金属、及び希土類から選ばれる少なくとも1種の化合物が、ナトリウム化合物であることを特徴とする請求の範囲第10項～第12項のいずれかに記載の触媒の製造方法。

14. 請求の範囲項第8項～第13項に記載の製造法で得られた触媒に、水素および一酸化炭素を含有する混合ガスを接触させることを特徴とする炭化水素類の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003424

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/656, 35/10, 37/08, C07B61/00, C07C1/04, 11/10, C10L3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07C1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-003174 A (Japan National Oil Corp. et al.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims 1, 2; Par. No. [0001] & EP 1408099 A1 & US 2004/0157938 A1 & WO 02/102932 A1	1-14
Y	JP 2003-512925 A (Exxon Research & Engineering Co.), 08 April, 2003 (08.04.03), Claims 1, 12; Par. Nos. [0001], [0004], [0005]; examples & WO 01/032305 A1 & US 6313062 B1	1-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
10 May, 2005 (10.05.05)Date of mailing of the international search report  
24 May, 2005 (24.05.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003424

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	L. FAN et al., Supercritical Phase Fischer-Tropsch Synthesis: Catalyst Pore-Size Effect, AIChE Journal, 1992, Vol.38, No.10, pages 1639 to 1648, full text	1-7
Y	JP 2003-024786 A (Nippon Oil Corp.), 28 January, 2003 (28.01.03), Claims 1, 2 (Family: none)	1-7
P, A	JP 2004-196874 A (Japan National Oil Corp. et al.), 15 July, 2004 (15.07.04), (Family: none)	1-14
A	JP 59-046133 A (Yoshinobu TAKEGAMI et al.), 15 March, 1984 (15.03.84), (Family: none)	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP2005/003424**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claim 1 describes, as a catalyst for producing hydrocarbons which has a carrier containing a manganese oxide and an aluminum oxide and, carried thereon, a ruthenium compound, two catalysts of 1) a catalyst prepared by treating a catalyst with an alkali and then firing the resulting catalyst in air and 2) a catalyst prepared by using an aluminum oxide having a specific pore distribution.

These two catalysts have a common matter of "a catalyst for producing hydrocarbons which has a carrier containing a manganese oxide and an aluminum oxide and, carried thereon, a ruthenium compound", but the search revealed (continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003424

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

that said matter is disclosed in the document JP 2003-003174 A Japan National Oil Corp. et al. (and another)), 08 January, 2003 (08.01.03), claim 1, and therefore, is not novel clearly.

As a result, the above common matter falls within the scope of the prior art, and therefore, is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence.

Since there is no other common matter which is considered to be a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence, the technical relationship in the meaning of PCT Rule 13.2 cannot be found between the above two catalysts.

Accordingly, it is clear that claim 1 does not comply with the requirement of unity of invention.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl.7 B01J23/656, 35/10, 37/08, C07B61/00, C07C1/04, 11/10, C10L3/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl.7 B01J21/00-38/74, C07C1/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-003174 A (石油公団 外1名) 2003.01.08 請求項1, 2, [0001]段落 & EP 1408099 A1 & US 2004/0157938 A1 & WO 02/102932 A1	1-14
Y	JP 2003-512925 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2003.04.08 請求項1, 12, [0001], [0004], [0005]段落, 実施例 & WO 01/032305 A1 & US 6313062 B1	1-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10.05.2005	国際調査報告の発送日 24.5.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 4G 3343

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	L. FAN et al., Supercritical Phase Fischer-Tropsch Synthesis: Catalyst Pore-Size Effect, AIChE Journal, 1992, Vol. 38, No. 10, pp. 1639-1648 全文	1-7
Y	JP 2003-024786 A (新日本石油株式会社) 2003. 01. 28 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-7
PA	JP 2004-196874 A (石油公団 外 1名) 2004. 07. 15 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 59-046133 A (武上 善信 外 2名) 1984. 03. 15 (ファミリーなし)	1-14

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、有意義な国際調査をできる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に2以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1には、マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウム化合物を担持した炭化水素類製造用触媒として、1)触媒をアルカリ処理後、空気中で焼成した触媒、2)特定の細孔分布を有するアルミニウム酸化物を用いて製造された触媒、の2つの触媒が記載されている。

そして、これら2つの触媒は、「マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物からなる担体にルテニウム化合物を担持した炭化水素類製造用触媒」という共通の事項を有するが、調査の結果、当該事項は文献 JP 2003-003174 A (石油公団 外1名), 2003.01.08, 請求項1に開示されているから、新規でないことが明らかである。

結果として前記共通事項は、先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴ではない。

PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、上記2つの触媒の間にPCT規則13.2の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

したがって、請求の範囲1は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかつた。